

## REMOÇÃO DE $Pb^{2+}$ E $Cr^{3+}$ EM SOLUÇÃO POR ZEÓLITAS NATURAIS ASSOCIADAS A ROCHAS ERUPTIVAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL, BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ

Mirian Chieko Shinzato\*

Universidade Federal de São Paulo, Rua Artur Riedel, 275, Campus Diadema, 09972-270 Diadema – SP, Brasil

Tarcísio José Montanheiro

Instituto Geológico, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Av. Miguel Stéfano, 3900, 04301-903 São Paulo – SP, Brasil

Valdecir de Assis Janasi, Sandra Andrade e Jorge Kazuo Yamamoto

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080 São Paulo - SP, Brasil

Recebido em 29/4/08; aceito em 15/4/09; publicado na web em 1/10/09

REMOVAL OF  $Pb^{2+}$  AND  $Cr^{3+}$  FROM AQUEOUS SOLUTION BY NATURAL ZEOLITES ASSOCIATED WITH ERUPTIVE ROCKS FROM THE SERRA GERAL FORMATION, PARANÁ SEDIMENTARY BASIN. The capacity of natural zeolites and its host rock (dacite) to remove  $Pb^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  from aqueous solutions has been investigated. Results showed that both samples prefer to remove  $Pb^{2+}$  instead of  $Cr^{3+}$ . Almost 100% of  $Pb^{2+}$  was removed from solutions with concentration until  $50\text{ mg L}^{-1}$  and  $100\text{ mg L}^{-1}$  of this metal, respectively by dacite and zeolite. The equilibrium of metals adsorption process was reached during the first 30 min by both materials.  $Na^+$  can be used to recover  $Pb^{2+}$ , but not to remove  $Cr^{3+}$  from the treated samples. The Sips model showed a good fit for experimental data of this study.

Keywords: natural zeolites; adsorption; heavy metals.

### INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade as zeólitas naturais já eram usadas por gregos e romanos na fabricação de cimento e concreto. No entanto, somente nos últimos 50 anos, estudos de identificação e caracterização tecnológica dos minerais desse grupo passaram a dar ênfase às suas propriedades físico-químicas para uso em outras atividades industriais.<sup>1</sup> Apesar de hoje serem um dos minerais mais estudados, não são geologicamente abundantes e nem estão amplamente distribuídos, como os demais minerais silicáticos.<sup>2</sup>

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de  $(Si, Al)_4O_4$  ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio; a substituição isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  nos tetraedros estruturais dá origem a uma deficiência de carga positiva, que é compensada por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos, situados nas cavidades dos anéis de oxigênio.<sup>3</sup> Nessas cavidades, a água e outras moléculas podem-se alojar e/ou movimentar, permitindo hidratação reversível e uma troca iônica equivalente à essa substituição.<sup>4</sup> Dessa forma, a capacidade de troca catiônica da zeólita pode ser teoricamente determinada a partir da conversão do número de moles de  $Al^{3+}$ , da composição química, em miliequivalente por grama (meq/g).<sup>3</sup>

Ao contrário das espécies naturais, as zeólitas sintéticas possuem composição química constante e elevado teor de pureza, razões pelas quais são comumente utilizadas como catalisadores. Por outro lado, as espécies naturais, por possuírem menor pureza, são empregadas principalmente no tratamento de efluentes, devido à sua elevada capacidade de troca iônica.<sup>5-7</sup> Uma zeólita natural do tipo natrolita ( $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ), por exemplo, pode ser aplicada no amolecimento da água “dura”, onde se observa a troca do  $Na^+$  do mineral pelo  $Ca^{2+}$  da solução e, consequentemente, a formação de  $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ; a regeneração desse mineral é possível, colocando-o em contato com uma solução de salmoura.<sup>8</sup>

Além de variar conforme o tipo de zeólita, a propriedade de troca iônica pode, ainda, ser influenciada por diversos fatores, como concentração e natureza dos íons em solução, tempo, temperatura, pH etc.<sup>3</sup>

São inúmeros os trabalhos ressaltando o uso de zeólitas naturais na remoção de metais pesados e todos, de forma geral, mostram a viabilidade desse processo no tratamento de efluentes diversos. Estudos realizados, por exemplo, com a clinoptilolita proveniente do oeste da Anatólia (Turquia) mostraram que o mineral possui grande potencial para remover metais pesados em solução e revelaram a seguinte sequência de seletividade entre os íons analisados:  $Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ ; avalia-se que essa seletividade está relacionada ao tamanho do raio iônico hidratado dos íons: quanto menor, maior a retenção do íon pelo mineral.<sup>9</sup> Testes de remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  realizados numa outra amostra da Turquia (Amasya), contendo 45% de clinoptilolita e 35% de mordenita, indicaram preferência dos minerais de estudo pelo  $Pb^{2+}$ , principalmente em soluções contendo baixas concentrações desse metal e num período muito curto (cerca de 5 min).<sup>10</sup> Cabe ressaltar, ainda, o trabalho realizado com a zeólita natural escolécita da região do Rio Grande do Sul, onde se verificou a seguinte sequência de preferência entre os íons estudados:  $Cr^{3+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ .<sup>11</sup> Os autores do estudo em questão acreditam que a elevada carga do íon Cr teria favorecido a sua troca iônica.

Este trabalho teve como objetivo verificar a eficiência da zeólita natural e de sua rocha hospedeira (dacito amigdaloidal), da região de Timburi (SP), no processo de remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em tratamentos de efluentes industriais. Para atingir esse objetivo foi avaliada a propriedade de retenção iônica dessas amostras, a partir de experimentos laboratoriais.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Amostras

Amostras de dacito amigdaloidal foram coletadas na região de Timburi (SP), e apresentaram cerca de 10-20% em volume de vesículas preenchidas de zeólita. O dacito é uma rocha vulcânica efusiva e, usualmente, contém feldspato plagioclásio e quartzo na

\*e-mail: mirianshinzato@hotmail.com

sua composição, podendo apresentar, ainda, quantidades menores de biotita e/ou piroxênio.<sup>8</sup> Essa rocha aflora em uma faixa alongada com, aproximadamente, 65 x 20 km de extensão, entre as cidades de Piraju e Ourinhos, ambas no Estado de São Paulo.<sup>12</sup>

As amostras de dacito amigdaloidal (ZD) e de zeólita (ZP), retirada diretamente das vesículas dos dacitos, foram moídas (moinho de ágata) até a fração menor que 200 meshes (0,074 mm) e, em seguida, caracterizadas química e mineralogicamente. Estas amostras também foram utilizadas nos testes de retenção de metais em solução.

O espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (Philips/PW2404), do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, foi utilizado para a determinação da composição química da zeólita e do dacito.

As análises mineralógicas foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X do Instituto de Geociências da USP, utilizando o aparelho da Siemens (modelo D500) com radiação CuK $\alpha$ . Os difratogramas produzidos variaram de 3 a 65°, com passo de 0,050° e tempo de contagem de 0,5 s/passos.

## Trabalhos experimentais

Neste estudo foram analisadas a eficiência de remoção de chumbo e cromo III em solução pelas amostras estudadas (dacito amigdaloidal e zeólita natural). Foram avaliados os efeitos do tempo de contato das amostras com os efluentes a serem tratados, da concentração de chumbo e cromo em solução, da competição entre os íons estudados numa mesma solução e a possibilidade de recuperação dos metais retidos pelas amostras. Uma vez que a variação da temperatura pode influenciar no processo de remoção de metais em solução,<sup>13-15</sup> todos os experimentos foram realizados à mesma temperatura, ou seja, 20 °C (temperatura ambiente do laboratório).

As soluções de chumbo e cromo III foram preparadas a partir dos sais (grau analítico - Merck) de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, respectivamente. Apesar da maioria dos estudos de adsorção de metais utilizarem sais de nitratos, a escolha pelo cloreto de cromo III baseou-se em alguns trabalhos, como os de Aggarwal e colaboradores,<sup>16</sup> Gazola e colaboradores,<sup>17</sup> e Park e Jung,<sup>18</sup> que também estudaram a remoção de cromo III em solução por materiais adsorventes.

O pH das soluções preparadas foi mantido em torno de 5, acrescentando-se NaOH ou HNO<sub>3</sub>, para evitar a dissolução do alumínio e silício da estrutura da zeólita, bem como a precipitação dos metais.

As concentrações dos íons das soluções geradas nos trabalhos experimentais foram determinadas por meio de ICP-OES (ARL-3410) e todos os experimentos foram efetuados em duplicata. As análises químicas e os testes de adsorção foram realizados no Laboratório de Química e ICP-OES/MS do Instituto de Geociências da USP.

### Efeito do tempo de contato

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio, no estudo de adsorção, foi determinado utilizando-se soluções com concentrações de 100 mg/L de Pb<sup>2+</sup> e de Cr<sup>3+</sup>, respectivamente. Foram preparadas misturas com 25 mL de solução e 0,2500 g de amostra. As misturas foram mantidas sob agitação à temperatura ambiente em intervalos entre 10 e 120 min.

Após o período de agitação, cada mistura foi separada por meio de centrifugação/filtração; as soluções filtradas foram analisadas quimicamente. Comparando-se o teor de cada metal nas respectivas soluções inicial (branco) e final, determinou-se a concentração do metal adsorvido pela amostra estudada.

### Influência da concentração na remoção de metais

Este experimento analisou a eficiência da adsorção e troca iônica segundo a concentração do metal em solução. Foram preparadas

soluções com concentrações de 10, 50, 100, 200 e 400 mg/L de Pb<sup>2+</sup> e de Cr<sup>3+</sup>, respectivamente.

Para cada 0,2500 g de amostra foram adicionados 25 mL de cada solução. As misturas foram mantidas sob agitação durante 120 min. Depois de centrifugadas e filtradas, as soluções resultantes foram analisadas quimicamente.

### Estudo de adsorção

Com a finalidade de se determinar os parâmetros associados à adsorção de metais pelos materiais estudados, os dados experimentais foram avaliados por meio de isotermas, muito utilizadas em estudos de remoção de metais em solução, como as de Langmuir e de Freundlich (modelos com dois parâmetros),<sup>19-25</sup> e também a de Sips (modelo com três parâmetros), que representa a combinação das duas primeiras.<sup>26</sup>

Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção.<sup>27</sup>

Equação de Langmuir (1):

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  corresponde à concentração do metal no equilíbrio (mg/L),  $q_m$  é a constante de capacidade máxima de adsorção (mg/g) e,  $b$  corresponde à constante de energia de adsorção (L/mg), ou seja, à afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A Equação de Langmuir pode ainda ser representada pela forma linearizada, Equação 2.<sup>19,28</sup>

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Para verificar se a adsorção é ou não favorável na isoterma de Langmuir, determina-se o parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (constante adimensional), segundo a Equação 3; se o valor de  $R_L$  ficar entre 0 e 1, a adsorção é favorável.<sup>29</sup>

$$R_L = 1/(1 + bC_o) \quad (3)$$

onde  $C_o$  corresponde à concentração inicial mais alta do metal (mg/L) e  $b$  à constante de Langmuir.

A isoterma de Freundlich, por sua vez, assume a existência de uma estrutura em multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. É representada pela Equação 4:<sup>27</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração no equilíbrio (mg/L),  $K_F$  corresponde à constante de capacidade de adsorção (mg/g) e  $n$  à constante de intensidade de adsorção (considerada favorável na faixa entre 2 e 10).

A forma linear da Equação de Freundlich é dada pela Equação 5.<sup>19,28</sup>

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Os valores dos parâmetros de adsorção de Langmuir ( $q_m$  e  $b$ ) e de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) podem ser determinados a partir do cálculo dos coeficientes linear e angular das respectivas equações das retas.

A isoterma de Sips é representada pela Equação 6.<sup>26,30</sup>

$$q_e = \frac{q_{\max} (K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (6)$$

onde  $q_e$  e  $C_e$  têm os mesmos significados que nas isotermas anteriores,  $q_{max}$  corresponde à máxima capacidade de sorção (mg/g);  $K_s$  é a constante de equilíbrio de Sips (L/mg) e  $n$  representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se  $n = 1$  significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir,<sup>26</sup> e,  $n < 1$  representa aumento da heterogeneidade.<sup>30</sup> Os três parâmetros ( $q_{max}$ ,  $K_s$ ,  $n$ ) desta equação são determinados a partir da análise de regressão não-linear.

#### Influência de eletrólitos

Para verificar a competição dos íons pelos sítios de troca, preparou-se uma solução de 100 mg/L de  $Pb^{2+}$  e de  $Cr^{3+}$ . Para cada 0,2500 g de amostra foram adicionados 25 mL da solução contendo a mistura de íons. Os sistemas foram agitados por 120 min à temperatura ambiente e centrifugados. As soluções foram encaminhadas para análise de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ .

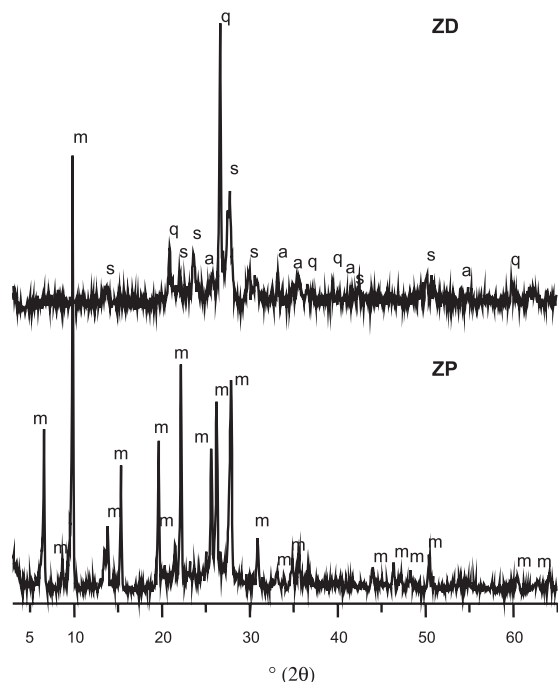
#### Recuperação de metais

Para recuperar os metais retidos nas amostras geradas no experimento que analisou a influência da concentração na adsorção, promoveu-se a troca iônica utilizando solução de acetato de sódio (N). As misturas foram mantidas sob agitação durante 120 min e, em seguida, centrifugadas e filtradas. Os teores de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  removidos das amostras foram, enfim, analisados quimicamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Amostras: composição mineralógica e química

A análise dos difratogramas de raios X (Figura 1) revelou que o dacito (ZD) é composto por quartzo ( $SiO_2$ ), sanidina ( $KAlSi_3O_8$ ) e plagioclásio sódico ( $NaAlSi_3O_8$ ), e que as suas vesículas são preenchidas pela zeólita mordenita (ZP).



**Figura 1.** Difratogramas de raios X das amostras de zeólita (ZP) e dacito (ZD), indicando presença de mordenita (m), plagioclásio sódico (albita) (a), sanidina (s) e quartzo (q)

A mordenita é uma das oito zeólitas naturais consideradas abundantes, cuja estrutura cristalina forma uma rede de canais paralelos ao eixo c, constituídos por anéis de 12 tetraedros (12MRc) de 6,5

x 7,0 Å de abertura e por anéis de 8 tetraedros (8MRc) de 2,6 x 5,7 Å. Outra série de canais paralelos ao eixo b, formados por anéis de 8 tetraedros (8MRb) de abertura de 3,4 x 4,8 Å, conecta os grandes canais (12MRc) com aqueles mais comprimidos (8MRc).<sup>31</sup>

Apesar das mordenitas apresentarem canais relativamente largos, na maioria das formas naturais, estes se tornam pequenos, seja devido à localização dos cátions compensadores de carga ou, ainda, à presença de material amorfo (impurezas) no interior dos poros ou, às falhas no empilhamento estrutural.<sup>31</sup> Essas falhas provocam o rompimento da continuidade dos grandes canais e, dessa forma, permitem somente a entrada de moléculas com diâmetro menor que 4,5 Å em sua estrutura.<sup>31</sup>

Com o resultado da análise química da amostra ZP (Tabela 1), calculou-se a fórmula química da mordenita, tomando por base 48 átomos de oxigênio.

**Tabela 1.** Composição química (% peso) da mordenita (ZP) e do dacito (ZD)

Óxido (%)	ZP	ZD
SiO <sub>2</sub>	66,8	65,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3	12,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20	7,70
CaO	2,55	1,76
NaO	0,57	2,93
K <sub>2</sub> O	3,64	4,31
BaO	1,01	0,153
SrO	0,17	0,43
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,4	0,96

A fórmula geral da zeólita pode ser representada como  $M_x D_y [Al_{x+2y} Si_{n-(x+2y)} O_{2n}]_m H_2O$ , onde M corresponde aos cátions monovalentes e D aos bivalentes; os elementos encontrados no interior dos colchetes ocupam a estrutura tetraédrica e os da parte externa representam os cátions trocáveis, que neutralizam a carga negativa da estrutura; as moléculas de água presentes são, por fim, as que geralmente coordenam os cátions trocáveis.<sup>32</sup>

Uma característica comum na composição química da zeólita é a presença de O, Si, Al, Ca, Mg, Ba, Na, K e H como elementos fundamentais, e de Fe, Sr, Li, Be, Cs, Cu e Pb como elementos subordinados ou ocasionais, cabendo ressaltar que o ferro não deve ser considerado no cálculo de sua fórmula química, por ser proveniente de impurezas.<sup>33</sup> A ausência desse elemento evidencia-se também na coloração das zeólitas, que é predominantemente branca ou de tonalidade pálida. Assim sendo, no cálculo da fórmula da mordenita não foi considerada a concentração de ferro e esta foi determinada como sendo  $Na_{0,33} K_{1,4} Ca_{0,82} Ba_{0,06} Sr_{0,015} [Al_{4,01} Si_{20,11} O_{48}] \cdot 11,41 H_2O$ . Segundo a fórmula, a mordenita analisada apresenta K<sup>+</sup> como principal cátion compensador de cargas, seguido de Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Sr<sup>2+</sup>, e CTC teórica (determinada a partir da conversão do número de moles de Al<sup>3+</sup> em miliequivalente por grama) igual a 2,2 meq/g.

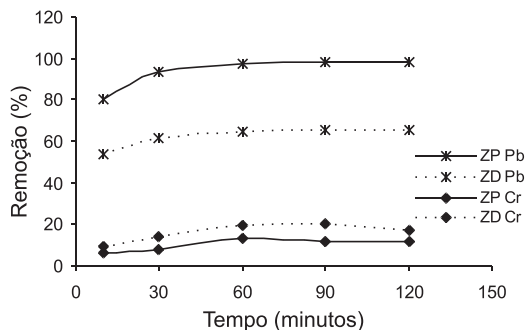
A análise da composição química da mordenita permitiu verificar que a relação Si/Al é de 5,22, corroborando com os valores propostos para esta espécie de zeólita, que estaria entre 4,19 e 5,79,<sup>34</sup> e com tipo de simetria ortorrômbica Cmcm.<sup>35</sup>

Nas zeólitas com estrutura da mordenita (grupo espacial Cmcm), os íons compensadores de carga (no caso, o potássio), comumente ocupam os canais interconectores 8MRb que, devido à sua posição na estrutura cristalina, acabam dificultando o deslocamento dos íons durante as reações de troca com o meio externo.<sup>36</sup>

## Trabalhos experimentais

### Efeito do tempo de contato

Os estudos que analisaram a influência do tempo de agitação no fenômeno de adsorção revelaram que, nas condições do experimento, a eficiência de retenção entre as amostras analisadas também variou com o tipo de metal (Figura 2).



**Figura 2.** Eficiência de remoção (%) de  $Pb^{2+}$  e de  $Cr^{3+}$  da zeólita (ZP) e dacito (ZD) em função do tempo de contato

Observou-se que ambas as amostras conseguiram reter, com maior eficiência, o  $Pb^{2+}$  em relação ao  $Cr^{3+}$ . Todos os experimentos realizados nessa etapa mostraram que houve remoção de aproximadamente 100% de  $Pb^{2+}$  entre 30 e 60 min, pela mordenita (ZP), enquanto que a amostra de dacito amigdaloidal (ZD) também atingiu rapidamente o equilíbrio (a partir de 30 min de agitação), embora os resultados sejam inferiores em relação à amostra contendo apenas zeólita (60%).

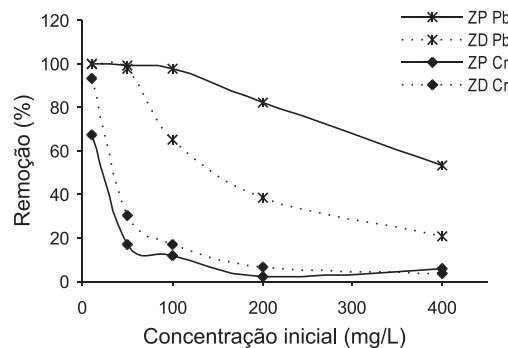
Quanto à remoção de  $Cr^{3+}$  verificou-se que as amostras ZP e ZD obtiveram, respectivamente, valores máximos de retenção de 13% (60 min) e 20,5% (90 min) para, logo em seguida, diminuírem. Esse comportamento pode estar refletindo a natureza dos íons que se formaram nas soluções preparadas a partir do sal de  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ . Cabe ressaltar que, em soluções de cloreto, as formas estáveis desse metal são  $CrCl_2(H_2O)_4^+$  ou  $CrCl(H_2O)_5^{2+}$ .<sup>37,38</sup> Acredita-se que, devido ao tamanho significativo desses complexos hidratados, o acesso aos sítios de troca no interior das cavidades das zeólitas fica, provavelmente, dificultado. Nesse caso, o  $Pb^{2+}$  teria tido vantagem, em relação ao  $Cr^{3+}$ , por possuir raio hidratado menor (4,01 Å), o que teria favorecido sua remoção pelas zeólitas.

Apesar de utilizarem o mesmo sal ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ) e verificarem a dificuldade de retenção de cromo III pelos materiais estudados, Aggarwal e colaboradores<sup>16</sup> consideraram que o tamanho do íon hidratado, na forma de  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , teria sido a causa desse comportamento. Outros como Gazola e colaboradores<sup>17</sup> e Park e Jung,<sup>18</sup> que também utilizaram esse sal, não relacionaram a forma complexa do íon cromo III nos processos de adsorção.

### Influência da concentração de metais na adsorção

De forma geral, observou-se que a concentração dos metais em solução exerce certa influência na remoção de íons em solução pelas amostras estudadas; ou seja, quanto menor a concentração, maior é a eficiência de remoção (Figura 3). Quase 100% de  $Pb^{2+}$  foi removido pela amostra ZP em soluções com até 100 mg/L desse íon, ao passo que a amostra ZD foi capaz de reter cerca de 98% de  $Pb^{2+}$  em soluções contendo até 50 mg/L desse metal.

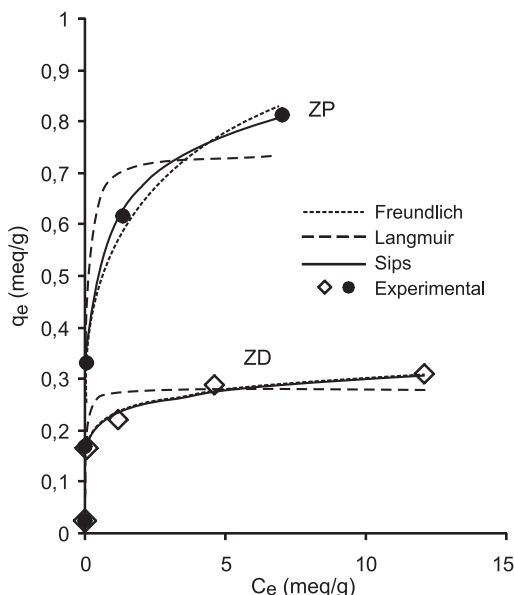
As análises dos resultados dos ensaios com  $Cr^{3+}$  revelaram que as amostras estudadas conseguem remover menor quantidade desse metal em relação ao chumbo, pelos mesmos motivos observados nos testes de cinética. No entanto, verificou-se que em pequenas concentrações (até 10 mg/L), a eficiência de remoção de  $Cr^{3+}$  da amostra ZD foi quase 100%, e da ZP, em torno de 70%.



**Figura 3.** Remoção (%) de metais pela zeólita (ZP) e dacito (ZD) em função da concentração inicial do  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  das soluções de contato

### Estudo de adsorção

As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (cujos parâmetros foram obtidos por regressão linear) e de Sips (onde se utilizou o método não-linear no cálculo dos parâmetros) para a adsorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  estão representadas, respectivamente, nas Figuras 4 e 5.

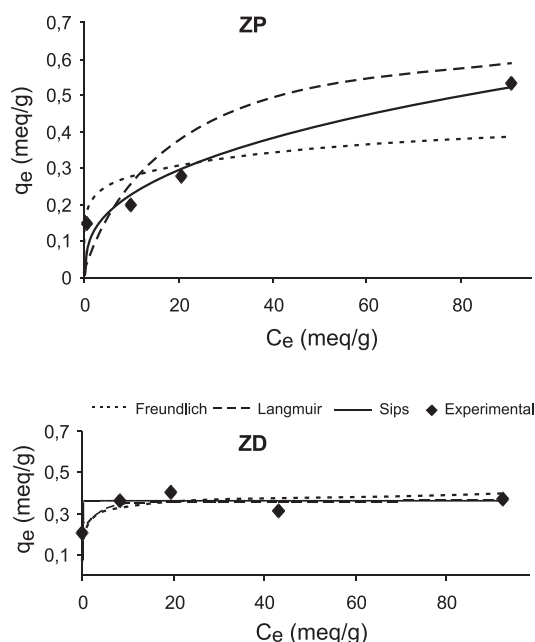


**Figura 4.** Isotermas de adsorção de  $Pb^{2+}$  segundo modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, obtidas para as amostras de zeólita (ZP) e dacito (ZD). Os pontos simbolizados por “●” e “◊” indicam, respectivamente, os dados experimentais de ZP e ZD

Apesar dos coeficientes de correlação linear das isotermas de Langmuir, para a adsorção de chumbo, indicarem a sua validade no estudo (Tabela 2), observou-se que a isoterma de Sips se ajusta melhor aos dados experimentais (Figura 4).

Com exceção do modelo de Langmuir, as demais isotermas de adsorção de cromo III apresentaram, de modo geral, valores muito baixos de  $r^2$ . As curvas correspondentes às isotermas analisadas também não revelaram bons ajustes com os dados experimentais (Figura 5), provavelmente devido ao comportamento do cromo III, na forma de complexo, no processo de adsorção.

Os dados da capacidade máxima de adsorção de Langmuir ( $q_m$ ) revelaram afinidade das amostras de zeólita e dacito pelo chumbo em relação ao cromo (Tabela 2). Da mesma forma, os valores da constante de Freundlich referente à capacidade de adsorção ( $K_F$ ) também indicaram maior afinidade das amostras estudadas pelo



**Figura 5.** Isotermas de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  segundo modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, obtidas para as amostras de zeólita (ZP) e dacito (ZD). Os pontos representam os dados experimentais

$\text{Pb}^{2+}$ , seguido pelo  $\text{Cr}^{3+}$ . Os valores de máxima adsorção do modelo de Sips ( $q_{\text{max}}$ ), por sua vez, não foram considerados neste estudo, devido à baixa correlação dos dados ( $r^2 < 0,82$ ) de adsorção do cromo. Apesar da constante  $b$  de Langmuir (relacionada à energia de adsorção do sistema) e os valores das constantes  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) indicarem que o processo de adsorção do chumbo foi favorável na faixa de concentração estudada, observa-se na Figura 4 que esse comportamento só ocorre nos intervalos correspondentes às baixas concentrações.

Assim, ao contrário do que postula o modelo de Langmuir, a constante  $n$  ( $< 1$ ) de Sips para o chumbo confirma que o processo de

adsorção se deu num sistema heterogêneo.

Comparando-se o valor da CTC teórica da mordenita (2,2 meq/g) com os dados experimentais, verificou-se que, na prática, se obtiveram valores de retenção bem menores. Esse fato pode ter ocorrido devido à origem natural dos materiais, que podem conter impurezas e/ou irregularidades na estrutura cristalina, interferindo na eficiência da propriedade de troca iônica.<sup>26</sup> Cabe lembrar que a amostra ZD corresponde à rocha de dacito amigdaloidal que, por conter entre 10 e 20% de cavidades preenchidas por zeólitas, justifica o valor inferior de eficiência de retenção iônica em relação à zeólita pura (ZP).

#### Influência de eletrólitos

Na análise do teste de competição entre os íons em solução, a mordenita (ZP) apresentou preferência maior pelo  $\text{Pb}^{2+}$  (98,18%) em relação ao  $\text{Cr}^{3+}$  (19,34%). Quanto ao dacito (ZD), também se observou maior remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  (48,29%) que de  $\text{Cr}^{3+}$  (32,24%).

O comportamento apresentado pelas amostras ZP e ZD já era esperado, visto que nos experimentos de adsorção ficou claro que, devido às formas complexas em que se encontra o cromo III em solução de cloreto, esse íon é pouco removido pelas zeólitas.

#### Recuperação de metais

A capacidade do  $\text{Na}^+$  em remover o  $\text{Pb}^{2+}$  das zeólitas foi muito eficiente, principalmente em amostras contendo baixas concentrações (Tabela 3).

Em média observou-se que o  $\text{Pb}^{2+}$  pode ser facilmente deslocado pelo  $\text{Na}^+$  nas duas amostras (93,9% em ZP e 85,5% em ZD). Por outro lado, o pequeno deslocamento do  $\text{Cr}^{3+}$  pelo  $\text{Na}^+$  mostra que a troca entre esses cátions foi incompleta, provavelmente, devido à forte influência da energia de adsorção do  $\text{Cr}^{3+}$  nas amostras.

## CONCLUSÕES

As zeólitas que compõem os dacitos amigdaloidais encontrados na região de Timburi (SP) foram identificadas como do tipo mordenita, rica em K e com elevada relação Si/Al.

**Tabela 2.** Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  nas amostras de zeólita (ZP) e dacito (ZD), à temperatura ambiente

Metal	Amostra	Langmuir	Freundlich	Sips
$\text{Pb}^{2+}$	ZP	$r^2 = 0,997$	$r^2 = 0,97$	$r^2 = 0,993$
		$q_m = 21,41 \text{ mg/g}$ $b = 0,31 \text{ L/mg}$ $R_L = 0,008$	$K_F = 64,45 \text{ mg/g}$ $n = 4,15$	$q_{\text{max}} = 30,68 \text{ mg/g}$ $K_S = 0,039 \text{ L/mg}$ $n = 0,38$
	ZD	$r^2 = 0,998$	$r^2 = 0,970$	$r^2 = 0,960$
		$q_m = 8,06 \text{ mg/g}$ $b = 0,20 \text{ L/mg}$ $R_L = 0,012$	$K_F = 42,10 \text{ mg/g}$ $n = 1,62$	$q_{\text{max}} = 73,40 \text{ mg/g}$ $K_S = 1,68 \times 10^{-10} \text{ L/mg}$ $n = 0,12$
$\text{Cr}^{3+}$	ZP	$r^2 = 0,946$	$r^2 = 0,876$	$r^2 = 0,823$
		$q_m = 2,62 \text{ mg/g}$ $b = 0,02 \text{ L/mg}$ $R_L = 0,135$	$K_F = 4,17 \text{ mg/g}$ $n = 3,91$	$q_{\text{max}} = 2841,77 \text{ mg/g}$ $K_S = 9,89 \times 10^{-12} \text{ L/mg}$ $n = 0,37$
	ZD	$r^2 = 0,991$	$r^2 = 0,847$	$r^2 = 0,778$
		$q_m = 1,57 \text{ mg/g}$ $b = 0,33 \text{ L/mg}$ $R_L = 0,01$	$K_F = 9,84 \text{ mg/g}$ $n = 10,82$	$q_{\text{max}} = 1,56 \text{ mg/g}$ $K_S = 1,68 \text{ L/mg}$ $n = 3,52$



**Tabela 3.** Teores (mg/L) de metais retidos ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) nas amostras de zeólita (ZP) e dacito (ZD) e removidos pelo  $\text{Na}^+$ . São dados também os valores da eficiência de troca (%) entre os metais retidos e o  $\text{Na}^+$

Metal		Amostras							
		Z P				Z D			
$\text{Pb}^{2+}$	Retido nas amostras (mg/L)	6,5	43,7	160	210	6,5	43	74,4	80,0
	Removido pelo $\text{Na}^+$ (mg/L)	6,5	43,2	144	182	6,0	38,5	61,5	62,5
	Eficiência de troca (%)	100	98,9	90,1	86,5	92	89,2	82,7	78,1
	Média		93,9%				85,5%		
$\text{Cr}^{3+}$	Retido nas amostras (mg/L)	6,4	8,7	4,0	23,2	8,8	15,6	13,5	16
	Removido pelo $\text{Na}^+$ (mg/L)	0,95	1,45	1,95	2,15	0,7	0,8	0,9	0,7
	Eficiência de troca (%)	14,9	16,7	48,7	9,3	7,9	5,1	6,6	4,4
	Média		22,4%				6%		

Os resultados dos ensaios de adsorção mostraram que, de modo geral, a eficiência das amostras no processo de remoção de íons variou em função do tempo de contato, da concentração do metal em solução e, principalmente, da natureza dos metais envolvidos.

As amostras de mordenita (ZP) revelaram que aproximadamente 100% do  $\text{Pb}^{2+}$  pode ser rapidamente removido (em torno de 30 min) de soluções contendo até 100 mg/L desse metal. O dacito, por sua vez, também apresentou elevada eficiência (cerca de 100%) no tratamento de efluentes contendo até 50 mg/L de  $\text{Pb}^{2+}$ .

Por outro lado, a remoção do  $\text{Cr}^{3+}$  pelas amostras estudadas não foi muito favorecida, devido à natureza da solução utilizada neste estudo (cloreto), que levou à formação de complexos hidratados. A recuperação do  $\text{Cr}^{3+}$  em amostras tratadas com esse metal, a partir de contato com solução de  $\text{Na}^+$ , também não se mostrou eficiente devido, provavelmente, à sua elevada força de ligação nas estruturas das zeólitas.

Ao contrário do  $\text{Cr}^{3+}$ , verificou-se que o deslocamento do  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando solução de  $\text{Na}^+$  ocorre de forma muito eficaz.

A análise dos modelos de adsorção do chumbo pelas amostras estudadas indicou que a isoterma de Sips se ajusta melhor aos dados experimentais revelando, ainda, a heterogeneidade do sistema.

Por fim, observou-se que a rocha portadora de zeólita, da região de Piraju-Ourinhos (SP), pode ser utilizada como material alternativo no tratamento de efluentes contendo metais pesados, como o chumbo.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento da pesquisa (processo 03/06259-4) e aos relatores, pelas valiosas sugestões.

## REFERÊNCIAS

- Luz, A. B.; *Zeólitas. Propriedades e usos industriais*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1995.
- Armbruster, T.; Gunter, M.E. Em *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*; Bish, D. L.; Ming, D. W., eds.; Mineral Society of America: Virginia, 2001, vol. 45.
- Pabalan, R. T.; Bertetti, F. P. Em ref. 2.
- Barrer, R. M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press: London, 1982.
- Kalló, D. Em ref. 2.
- Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145.
- Duarte, A. C. P.; Monte, M. B. M.; Luz, A. B.; Leal, G. P.; *Resumos da 19ª Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Recife, Brasil, 2002.
- Dana, J. D.; *Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut)*, Edusp: São Paulo, 1981.
- Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 280, 309.
- Beyazit, N.; Peker, I.; Ergun, O. N.; *Int. J. Environ. Pollut.* **2003**, 19, 160.
- Dal Bosco, S. M.; Jimenez, R. S.; Carvalho, W. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 281, 424.
- Janasi, V. A.; Negri, F. A.; Montanheiro, T. J.; Freitas, V. A.; Rocha, B. C.; Reis, P. M.; *Rev. Bras. Geo.* **2007**, 37, 148.
- Curkovic, L.; Cerjan-Stefanovic, S.; Filipan, T.; *Water Res.* **1997**, 31, 1379.
- Woinarski, A. Z.; Snape, I.; Stevens, G. W.; Stark, S. C.; *Cold Reg. Sci. Technol.* **2003**, 37, 159.
- Wang, X. S.; Huang, J.; Hu, H. Q.; Wang, J.; Qin, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 468.
- Aggarwal, D.; Goyal, M.; Bansal, R. C.; *Carbon* **1999**, 37, 1989.
- Gazola, F. C.; Pereira, M. R.; Barros, M. A. S. D.; Silva, E. A.; Arroyo, P. A.; *Chem. Eng. J.* **2006**, 117, 253.
- Park, S. J.; Jung, W. Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 243, 316.
- Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 324.
- Fungaro, D. A.; Silva, M. G.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1081.
- Álvarez-Ayuso, E.; Garcia-Sanches, A.; *Clays Clay Miner.* **2003**, 51, 475.
- Fontes, M. P. F.; Gomes, P. C.; *Appl. Geochem.* **2003**, 18, 795.
- Pergher, S. B. C.; Caovilla, M.; Detoni, C.; Machado, N. R. C. F.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 397.
- Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 735.
- Eglert, A. H.; Rubio, J.; *Int. J. Miner. Process.* **2005**, 75, 21.
- Praus, P.; Turicová, M.; Valásková, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 549.
- Kleinübing, S. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
- McKay, G.; Blair, H. S.; Garden, J. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 3043.
- Svilovic, S.; Rusic, D.; Zanetic, R.; *J. Chem. Biochem. Eng. Q.* **2008**, 22, 299.
- Guilarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 1226.
- Simoncic, P.; Armbruster, T.; *Am. Mineral.* **2004**, 89, 421.
- Gottardi, G.; Galli, E.; *Natural Zeolites*, Springer-Verlag: Berlin, 1985.
- Passaglia, E.; Sheppard, R. A. Em ref. 2.
- Colella, C.; *Mineral. Deposita.* **1996**, 31, 554.
- Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 178.
- Mortier, W. M.; Pluth, J. J.; Smith, J. V. Em *Natural Zeolites: occurrence, properties, use*; Sand, L. B.; Mumpton, F. A., eds.; Pergamon Press: New York, 1978.
- Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, Editora Mestre Jou: São Paulo, 1981.
- Lee, J. D.; *Química Inorgânica*, Editora Edgard Blücher: São Paulo, 1999.